

PAT-NO: JP02001026640A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001026640 A

TITLE: PREPARATION OF POLYESTER

PUBN-DATE: January 30, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

UEDA, MITSURU

COUNTRY

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DAICEL CHEM IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP11199768

APPL-DATE: July 14, 1999

INT-CL (IPC): C08G063/85, C08G063/90

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a preparation process of a polyester which easily yields a polymer having a high degree of polymerization with a little amount of catalyst without employing any high-boiling solvents or dehydration operations such as depressurization, etc.

SOLUTION: In the presence of a distannoxane catalyst of the formula (wherein R1, R2, R3 and R4 are identical to or different from each other and are each an alkyl group; and X and Y are identical to or different from each other and are each an isothiocyanate group, halogen atom, hydroxy group, alkoxy group or acyloxy group), a diol is polycondensed with a dicarboxylic acid to obtain a corresponding polyester. Here, the amount of diol used is about from 1.0 to

1.20 mol against 1 mol dicarboxylic acid. The polymer generated through polymerization is isolated through precipitation or re-precipitation in an alcohol such as methanol.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-26640  
(P2001-26640A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターム(参考)

C 0 8 G 63/85  
63/90C 0 8 G 63/85  
63/90

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-199768

(22) 出願日 平成11年7月14日 (1999.7.14)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 上田 充

東京都目黒区大岡山2-12-1

(74) 代理人 100101362

弁理士 後藤 幸久

Fターム(参考) 4J029 AA01 AA03 AB01 AB04 AC01  
BA02 BA03 BA05 BA08 BD02  
BD04A BD10 CA01 CA04  
CA05 CA06 CD03 JF371  
KB02 KB05 KE05 KH04 KH08

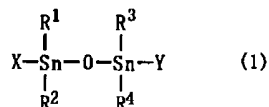
(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造法

(57) 【要約】

【課題】 高沸点溶媒の使用や減圧等の脱水操作を行わなくても、少量の触媒で簡易に高重合度ポリマーを得ることのできるポリエステルの製造法を提供する。

【解決手段】 下記式(1)

【化1】

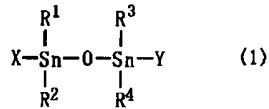


(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同一又は異なって、アルキル基を示し、X及びYは、同一又は異なって、イソチオシアネート基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はアシルオキシ基を示す)で表されるジスタノキサン触媒の存在下、ジオールとジカルボン酸とを重縮合させて対応するポリエステルを得る。ジオールの使用量は、ジカルボン酸1モルに対して、例えば1.00～1.20モル程度である。重合により生成したポリマーは、メタノールなどのアルコールによる沈殿又再沈殿により単離できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同一又は異なって、アルキル基を示し、X及びYは、同一又は異なって、イソチオシアネート基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はアシルオキシ基を示す)で表されるジスタノキサン触媒の存在下、ジオールとジカルボン酸とを重縮合させて対応するポリエステルを得るポリエステルの製造法。

【請求項2】 式(1)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>がブチル基、Xがイソチオシアネート基、Yがヒドロキシ基、アルコキシ基又はアシルオキシ基である請求項1記載のポリエステルの製造法。

【請求項3】 非芳香族ジオールと非芳香族ジカルボン酸とを重縮合させて脂肪族ポリエステルを得る請求項1記載のポリエステルの製造法。

【請求項4】 ジオールをジカルボン酸1モルに対して1.00~1.20モル使用する請求項1記載のポリエステルの製造法。

【請求項5】 熔融重合によりポリエステルを生成させる請求項1記載のポリエステルの製造法。

【請求項6】 重合により生成したポリマーをアルコールによる沈殿又再沈殿により単離する請求項1記載のポリエステルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステルの製造法、特に脂肪族ポリエステルを工業的に効率よく製造できる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートに代表される芳香族系ポリエステルは、現在、容器やフィルム、繊維材料などエンジニアリングプラスチックとして幅広く用いられている。一方、脂肪族ポリエステルについても、縫合糸として利用されているほか、近年のプラスチック廃棄物の問題に対して生分解性を有しリサイクル及び分解が容易であることから、その用途は年々拡大する傾向にある。

【0003】ポリエステルの製造法としては、硫酸などのプロトン酸やチタンアルコキシドなどの金属化合物を触媒として、ジオール成分とジカルボン酸成分とを重縮合させる方法が一般に行われている。しかし、ポリエステル化反応の平衡定数は1~10程度であるため、高分子量のポリマーを得るには生成する水をできるだけ除き、平衡を生成物側にシフトさせる必要がある。この脱

水操作の必要性が高重合度ポリエステルの合成を困難にしている要因となっている。

【0004】このような問題を改善し、工業的に応用されているポリエステルの合成法として、微生物による合成法や極性高沸点溶媒中での重合法などがある。しかし、微生物による合成では、大量合成が困難であるのに加え、微生物を除去して純粋なポリマーを得ることが難しい。また、高沸点溶媒を用いる重合法では、ポリエステル製品中への溶媒の残留が問題となる。そして、特に脂肪族ポリエステルにおいては、芳香族ポリエステルに比べ加水分解が起こりやすいことから、重合系の水の除去が大きな問題となり、そのための設備投資の増大、重合プロセスの煩雑化等、工業化を進める上での問題点が多く存在する。

【0005】

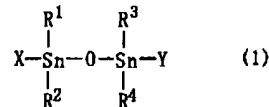
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、高沸点溶媒の使用や減圧等の脱水操作を行わなくても、少量の触媒で簡易に高重合度ポリマーを得ることのできるポリエステルの製造法を提供することにある。本発明の他の目的は、ポリマーと触媒とを容易に分離できるポリエステルの製造法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、重合度の高い脂肪族ポリエステルの工業的に効率よく製造できる方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の触媒を用いると、水を除去しなくても高重合度のポリエステルが生成することを見だし、本発明を完成した。

30 【0007】すなわち、本発明は、下記式(1)

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同一又は異なって、アルキル基を示し、X及びYは、同一又は異なって、イソチオシアネート基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基又はアシルオキシ基を示す)で表されるジスタノキサン触媒の存在下、ジオールとジカルボン酸とを重縮合させて対応するポリエステルを得るポリエステルの製造法を提供する。なお、本明細書において、脂肪族ポリエステルとは非芳香族ジオールと非芳香族ジカルボン酸との重縮合により得られるポリエステルの意味する。

【0008】

【発明の実施の形態】前記式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>におけるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、

ヘプチル、オクチル基などの炭素数1～10程度の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～6程度のアルキル基が好ましく、特にブチル基などのC<sub>4</sub>アルキル基が好ましい。

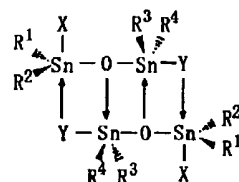
【0009】X及びYにおけるハロゲン原子には、塩素、臭素、ヨウ素原子などが含まれる。中でも、好ましいハロゲン原子は塩素及び臭素原子、特に塩素原子である。X及びYにおけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブチルオキシ、s-ブチルオキシ、t-ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ基などの炭素数1～10程度（好ましくは、炭素数1～6程度）のアルコキシ基などが挙げられる。これらのアルコキシ基はヒドロキシル基を有していてもよい。このようなヒドロキシル基を有するアルコキシ基には、例えば、2-ヒドロキシエトキシ基、2-ヒドロキシプロポキシ基、3-ヒドロキシプロポキシ基、4-ヒドロキシブトキシ基などが含まれる。

【0010】X及びYにおけるアシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、バレリルオキシ、ヘキサノイルオキシ基などの炭素数2～10程度（好ましくは、炭素数2～5程度）の脂肪族アシルオキシ基などが挙げられる。これらのアシルオキシ基はカルボキシル基を有していてもよい。このようなカルボキシル基を有するアシルオキシ基には、例えば、カルボキシアセチルオキシ、2-カルボキシプロピオニルオキシ、3-カルボキシプロピオニルオキシ、4-カルボキシブチリルオキシ基などが含まれる。

【0011】式(1)で表されるジスタノキサンは、なかでも、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>がブチル基であり、Xがイソチオシアネート基であり、且つYがヒドロキシ基、アルコキシ基（例えば、ヒドロキシ基を有していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基など）又はアシルオキシ基（例えば、カルボキシル基を有していてもよい炭素数2～5程度のアシルオキシ基など）である化合物が好ましい。このような化合物の代表的な例として、1-ヒドロキシ-3-イソチオシアネート-1, 1, 3, 3-テトラブチルジスタノキサンが挙げられる。

【0012】上記ジスタノキサンは、安価で合成が容易であり、無機系骨格を有するにも拘わらず、ほとんどの有機溶媒に対して可溶性を示すとともに、非極性溶媒中でもポリエステル化を行わせることができるという利点を有する。さらに、他の金属触媒では、ジオールとジカルボン酸との重縮合によるポリエステルの合成反応において、一般に、正反応と逆反応の活性化エネルギーを低下させるのみで、平衡定数には影響を及ぼさないのに対し、ジスタノキサン触媒では反応系の水の存在により逆反応、つまり加水分解を生じさせない。これは、ジスタノキサンの二層構造に起因するものと推測される。すな

わち、ジスタノキサンは、例えば、下記式【化3】



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、X及びYは前記に同じ）で示されるように、酸素原子などの電子過剰な官能基（X、Y）と電子不足のスズ原子との間のイオン結合に似た相互作用により、はしご状二量体構造をとることが明らかになっている。この二量体構造は溶液中でも形成され、このジスタノキサン骨格の周囲を囲むアルキル基（R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>）の疎水性作用により、生成した水の反応点への再接近が妨げられるものと考えられる。そのため、ジスタノキサンをジオールとジカルボン酸の重縮合によるポリエステル合成の触媒として用いると、高温化、減圧、共沸脱水等の脱水操作を行わなくても、低温、常圧という穏和な条件で簡便に高重合度のポリエステルを得ることができる。従って、ジスタノキサンは、特に加水分解の起こりやすい脂肪族ポリエステルの合成に有用である。

【0013】前記ジオールとしては、一般のポリエステルの原料として使用されるジオール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチルレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオール；1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 1-シクロヘキサジオール、2-メチル-1, 1-シクロヘキサジオール、水添ビスフェノールA、トリシクロデカンジメタノール、1, 3-アダマンタンジオール、2, 2-ノルボルナジメタノール、3-メチル-2, 2-ノルボルナジメタノール、2, 3-ノルボルナジメタノール、2, 5-ノルボルナジメタノール、2, 6-ノルボルナジメタノール、パーヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン-2, 3-ジメタノールなどの脂環式ジオール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのエーテルグリコール；ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ナフタレンジオール、キシリレンジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールS、ビスフェノールSのエチレンオキシド付加物などの芳香族ジオールなどが挙げられる。これらのジオールは1種又は2種以上混合して使用できる。好ましいジオールには、脂肪族ジオール、脂環式ジオール、エーテルグリコールなどが含まれる。

【0014】前記ジカルボン酸としては、ポリエステル  
の原料として一般に使用されるジカルボン酸、例えば、  
シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼラ  
イン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1，4  
-シクロヘキサンジカルボン酸、1，3-シクロヘキサ  
ンジカルボン酸、1，2-シクロヘキサンジカルボン  
酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、  
2，3-ノルボルナンジカルボン酸、2，5-ノルボル  
ナンジカルボン酸、2，6-ノルボルナンジカルボン  
酸、パーヒドロ-1，4：5，8-ジメタノナフタレン  
-2，3-ジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン  
酸、1，3-アダマンタンジカルボン酸、1，3-ジメ  
チル-5，7-アダマンタンジカルボン酸などの脂環式  
ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル  
酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、4，4'-ビフ  
ェニルジカルボン酸、4，4'-ジフェニルエーテルジ  
カルボン酸、4，4'-ジフェニルメタンジカルボン  
酸、4，4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4，  
4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、1，  
2-ジフェノキシエタン-4'，4''-ジカルボン  
酸、アントラセンジカルボン酸、2，5-ピリジンジカ  
ルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸などの芳香族  
ジカルボン酸などが挙げられる。これらのジカルボン酸  
は1種又は2種以上組み合わせ使用できる。好ましい  
ジカルボン酸には、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカル  
ボン酸が含まれる。

【0015】本発明の方法では、前記式(1)で表され  
るジスタノキサン触媒の存在下で、ジオールとジカルボ  
ン酸とを重縮合させる。ジスタノキサン触媒の使用量  
は、経済性や副反応等を考慮して適宜選択でき、例え  
ば、ジカルボン酸に対して、0.001～10モル%程  
度、好ましくは0.005～5モル%、さらに好ましく  
は0.05～2モル%程度である。ジスタノキサン触媒  
の使用量が多すぎると、ジオールの脱水閉環反応などの  
副反応が起こりやすく、経済的にも不利である。ジスタ  
ノキサン触媒の使用量が少なすぎると、生成するポリマ  
ーの分子量や収率が低下しやすい。

【0016】ジオールとジカルボン酸の比率(モル比)  
は、例えば、ジオール/ジカルボン酸=0.95～1.  
50程度、好ましくは1.00～1.20程度、さらに  
好ましくは1.02～1.10程度である。前記モル比  
が大きすぎても、また小さすぎても得られるポリマーの  
分子量が低下する傾向となる。なお、ジスタノキサン触  
媒は、前記のように反応活性点への水の再接近ができな  
いことから、最終的には、原料ジオールが触媒と反応し  
て前記式(1)中のY(又はX)が該ジオールに対応す  
るアルコキシ基に変換された形となる。そのため、ジオ  
ールは、触媒量に応じて、ジカルボン酸に対して過剰に  
仕込むのが好ましい。

【0017】重合温度は反応速度や副反応(ジオールの

閉環反応など)等を考慮して適宜選択できる。また、溶  
融重合を行う場合には、生成するポリマーの融点以上の  
温度で重合するのが好ましい。従って、好ましい重合温  
度は用いるジオール及びジカルボン酸の種類によって異  
なるが、一般には80～200℃程度の範囲であり、例  
えば、1，4-ブタンジオールとコハク酸の反応などでは、  
115～155℃程度が特に好ましい。なお、重合  
温度が低すぎると反応速度が低下し、逆に高すぎると副  
反応が起きやすく、生成ポリマーの分子量も低下する傾  
向となる。

【0018】重合時間は、原料モノマーの種類、重合温  
度、触媒量等によっても異なるが、通常、2～200時  
間程度の範囲から適宜選択できる。なお、重合時間の増  
加と共に分子量は増加するが、分子量分布は重合時間に  
よらずほぼ一定(例えば、1，4-ブタンジオールとコ  
ハク酸とを重縮合させた場合には、 $M_w/M_n=1.6$   
～2.0程度)である。

【0019】重合の方式は、特に限定されず、溶液重  
合、熔融重合等の公知の方法を採用できる。本発明の方  
法では、水の除去を特に必要としないことから、溶液重  
合の場合には低沸点溶媒を使用できるとともに、熔融重  
合の場合も高温化、減圧等の操作を行わなくてもよい。  
従って、エネルギー的に極めて有利であり、設備も大幅  
に簡略化できる。

【0020】なお、上記のように、本発明では脱水操作  
を特に必要としないが、共沸脱水等の脱水操作を行って  
もよい。例えば、熔融重合によりポリマーを製造する場合、  
反応の途中段階で水に対する共沸溶媒(例えば、トル  
エンなど)を添加し、共沸により水を除去すると、ポリ  
エステルの重合度がさらに大幅に向上する。

【0021】本発明における重合反応の反応機構として  
は、例えばヒドロキシジスタノキサンを触媒として用い  
た場合を例にとれば、まずジスタノキサン触媒とジカル  
ボン酸とが反応してジスタノキサンカルボキシレートが  
生成し、このジスタノキサンカルボキシレートとジオ  
ールとが反応することにより得られるアルコキシジスタ  
ノキサンが触媒サイクルの中心となってモノマー又はポリ  
マーと反応し、水の放出を伴いながらポリエステル化が  
進行するものと考えられる。重合により生成したポリエ  
ステルは、例えば、ろ過、濃縮、沈殿、晶析、冷却固化  
などの慣用の方法により単離できる。より具体的には、  
例えば、反応終了後、反応液をポリマーの貧溶媒に投入  
することにより沈殿(又は、晶析)させるか、又は必要  
に応じてさらに再沈殿(又は、再結晶)させることによ  
り、ポリエステルの固体として取得できる。ジスタノキ  
サン触媒はほとんどの有機溶媒に可溶性を示すため、前  
記沈殿、再沈殿等の簡便な操作で触媒とポリマーとを容  
易に分離できる。

【0022】前記沈殿、再沈殿に用いる溶媒としては、  
生成ポリマーの種類(すなわち、ジオール及びジカルボ

ン酸の種類)により適宜選択できるが、一般には、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノールなどのアルコール；ヘプタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル；エチルエーテル、ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；アセトニトリルなどのニトリル；N、N-ジメチルホルムアミドなどのアミド；酢酸などのカルボン酸；塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素、及びこれらの混合溶媒などが使用される。

【0023】これらの中でも、メタノールなどのアルコール、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素などが好ましい。特に、メタノールなどのアルコールを沈殿又は再沈殿溶媒として用いると、ポリマーの低分子量体を除去でき、高分子量でしかも分子量分布の狭いポリマーを得ることができる。

#### 【0024】

【発明の効果】本発明の方法によれば、特定の重合触媒を用いるため、高沸点溶媒を使用したり、減圧等の脱水操作を特に行わなくても、穏和な条件で簡易に高重合度ポリマーを得ることができる。また、生成したポリエステルと触媒とを沈殿などの簡単な操作で分離できる。さらに、重合度の高い脂肪族ポリエステルを工業的に効率\*

融点：105～120℃

IR：625, 565 cm<sup>-1</sup> (Sn-O-Sn)

2070 cm<sup>-1</sup> (NCS; NC stretching vibration)

3425 cm<sup>-1</sup> (OH)

#### 【0027】実施例1

冷却管を取り付けた丸底フラスコにコハク酸(0.295g、2.5ミリモル)、1,4-ブタンジオール(0.225g、2.5ミリモル)及び1-ヒドロキシ-3-イソチオシアネート-1,1,3,3-テトラブチルジスタノキサン(0.014g、0.025ミリモル)を入れ、120℃で72時間攪拌した。反応終了後、メタノールを加え12時間攪拌した。得られた白色粉末状ポリマーを浮遊後、60℃にて減圧乾燥すること 40

により、ポリエステルを得た。得られたポリエステルの※

融点(T<sub>m</sub>): 112℃

IR (KBr): 2945, 1335 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>2</sub>-)

1720 cm<sup>-1</sup> (C=O)

1165 cm<sup>-1</sup> (-O-)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.71, 2.63, 4.12 (4H, m, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 25.2, 29.1, 64.3 (CH<sub>2</sub>)

172.6 (C=O)

#### 【0028】実施例2

1,4-ブタンジオールの使用量を2.525ミリモル★50

\*よく製造できる。

#### 【0025】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 【0026】調製例1 (触媒の調製)

チオシアン酸カリウム(1.94g、20ミリモル)のエタノール溶液(13ml)に、ジクロロジブチルスズ(IV)(3.34g、11ミリモル)のエタノール溶液(6.6ml)から6mlを計り取り加えた。この溶液を100℃で20時間攪拌後、室温まで戻し、生成した塩化カリウムを浮遊した。浮遊の溶媒を除去後、トルエンから再結晶を行うことにより、ジブチルスズ(IV)ジイソチオシアネートを白色針状結晶として得た(収率57%)。

融点: 125～137℃

IR: 1970, 2075 cm<sup>-1</sup> (NCS; NC stretching vibration)

酸化ジブチルスズ(IV)(7.47g、30ミリモル)

と、上記方法により得たジブチルスズ(IV)ジイソチオシアネート(3.5g、10ミリモル)のエタノール溶液(100ml)を100℃にて6時間攪拌した。次いで、エタノールを除去後、一日外気にさらし、その後、n-ヘキサンから再結晶を行い、1-ヒドロキシ-3-イソチオシアネート-1,1,3,3-テトラブチルジスタノキサンを白色粉末として得た(収率85%)。

※数平均分子量M<sub>n</sub>(ポリスチレン基準)をGPCで測定したところ、4800であった。また、分子量分布M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は1.70であった。さらに、得られたポリエステルの有機溶媒に対する溶解性を調べたところ、クロロホルム、m-クレゾール、硫酸に易溶解性を示し、アセトン、酢酸エチル、トルエン、1,4-ジオキサン、酢酸、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドに可溶性を示した。また、メタノール及びヘキサンには不溶であった。

★(コハク酸に対して1.01倍モル)とした以外は実施例1と同様の操作を行い、ポリエステルを得た(収率8

3%)。得られたポリエステルの数平均分子量Mnは7800、分子量分布Mw/Mnは1.98であった。

#### 【0029】実施例3

1, 4-ブタンジオールの使用量を2.575ミリモル(コハク酸に対して1.03倍モル)とした以外は実施例1と同様の操作を行い、ポリエステルを得た(収率80%)。得られたポリエステルの数平均分子量Mnは10000、分子量分布Mw/Mnは2.41であった。

#### 【0030】実施例4

1, 4-ブタンジオールの使用量を2.625ミリモル(コハク酸に対して1.05倍モル)とした以外は実施例1と同様の操作を行い、ポリエステルを得た(収率90%)。得られたポリエステルの数平均分子量Mnは12100、分子量分布Mw/Mnは2.63であった。なお、このポリマーは70量体に相当し、平衡定数が4700、若しくは平衡定数を10としたとき生成した水の99.8%が除去されたことに匹敵する。

#### 【0031】実施例5

1, 4-ブタンジオールの使用量を2.75ミリモル(コハク酸に対して1.10倍モル)とした以外は実施例1と同様の操作を行い、ポリエステルを得た(収率92%)。得られたポリエステルの数平均分子量Mnは9900、分子量分布Mw/Mnは2.35であった。

#### 【0032】実施例6

重合温度を130℃とした以外は実施例4と同様の操作を行い、ポリエステルを得た(収率93%)。得られた

ポリエステルの数平均分子量Mnは5000、分子量分布Mw/Mnは2.16であった。

#### 【0033】実施例7

重合温度を150℃とした以外は実施例4と同様の操作を行い、ポリエステルを得た(収率90%)。得られたポリエステルの数平均分子量Mnは4700、分子量分布Mw/Mnは2.18であった。

#### 【0034】実施例8

触媒である1-ヒドロキシ-3-イソチオシアネート-1, 1, 3, 3-テトラブチルジスタノキサン(10)の使用量を0.0014g(0.0025ミリモル)とした以外は実施例4と同様の操作を行い、ポリエステルを得た(収率86%)。得られたポリエステルの数平均分子量Mnは3500、分子量分布Mw/Mnは2.16であった。

#### 【0035】実施例9

重合時間を168時間とした以外は実施例1と同様の操作を行い、ポリエステルを得た。得られたポリエステルの数平均分子量Mnは7400、分子量分布Mw/Mnは1.91であった。

#### 【0036】実施例10

実施例4と同様の操作を行った後、さらに系内にトルエンを40ml加え、ディーンスターク装置により系内に存在する水を共沸蒸留により除去する操作を行ったところ、得られたポリエステルの数平均分子量Mnは3000、分子量分布Mw/Mnは2.1であった。



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

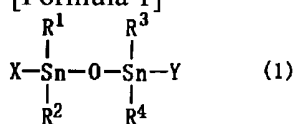
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The following type (1)

[Formula 1]



(-- the inside of a formula, and R1, R2, R3 and R4 are the same -- or it differs, an alkyl group is shown and X and Y are the same -- or it differs and an isothiocyanate radical, a halogen atom, a hydroxy group, an alkoxy group, or an acyloxy radical is shown --) -- the manufacturing method of the polyester which obtains the polyester which is made to carry out the polycondensation of diol and the dicarboxylic acid, and corresponds under existence of the distannoxane catalyst expressed.

[Claim 2] The manufacturing method of the polyester according to claim 1 an isothiocyanate radical and whose Y butyl and X are a hydroxy group, an alkoxy group, or an acyloxy radical in a formula (1) for R1, R2, R3, and R4.

[Claim 3] The manufacturing method of the polyester according to claim 1 which is made to carry out the polycondensation of non-aromatic series diol and the non-aromatic series dicarboxylic acid, and obtains aliphatic series polyester.

[Claim 4] The manufacturing method of the polyester according to claim 1 which uses 1.00-1.20 mols of diols to one mol of dicarboxylic acid.

[Claim 5] The manufacturing method of the polyester according to claim 1 which makes polyester generate by the melting polymerization.

[Claim 6] The manufacturing method of the polyester according to claim 1 which isolates the polymer generated by the polymerization according to the precipitate and reprecipitation by alcohol.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of polyester, especially the method of manufacturing aliphatic series polyester efficiently industrially.

[0002]

[Description of the Prior Art] The aromatic series system polyester represented by polyethylene terephthalate is broadly used as engineering plastics, such as current, a container, and a film, textile materials. Since recycle and decomposition are easy, it is tended on the other hand, for it to be used as a suture also about aliphatic series polyester, and also for it to have biodegradability to the problem of a plastic waste in recent years, and to expand the application every year.

[0003] Generally the approach of carrying out the polycondensation of a diol component and the dicarboxylic acid component as a manufacturing method of polyester by making metallic compounds, such as proton acid, such as a sulfuric acid, and a titanium alkoxide, into a catalyst is performed. However, since the equilibrium constant of a polyesterification reaction is one to about ten, it needs to make it shift a balance to a product side, removing the water to generate as much as possible to obtain the polymer of the amount of macromolecules. The need for this dehydration actuation is the factor which makes composition of high-polymer polyester difficult.

[0004] Such a problem is solved and there are a synthesis method by the microorganism, a polymerization method in the inside of a polar high-boiling point solvent, etc. as a synthesis method of the polyester applied industrially. However, it is difficult to remove a microorganism and to obtain a pure polymer in addition to extensive composition being difficult, in composition by the microorganism. Moreover, by the polymerization method using a high-boiling point solvent, the residual of the solvent to the inside of a polyester product poses a problem. And especially in aliphatic series polyester, since hydrolysis tends to take place compared with aromatic polyester, removal of the water of a polymerization system poses a big problem, and many troubles when advancing industrialization, such as increase of plant-and-equipment investment for it and complicated-izing of a polymerization process, exist.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, even if the purpose of this invention does not perform dehydration actuation of use of a high-boiling point solvent, reduced pressure, etc., it is to offer the manufacturing method of the polyester which can obtain a high-polymer polymer simply with a small amount of catalyst. Other purposes of this invention are to offer the manufacturing method of the polyester which can separate a polymer and a catalyst easily. The purpose of further others of this invention is to offer the approach that aliphatic series polyester with high polymerization degree can be manufactured efficiently industrially.

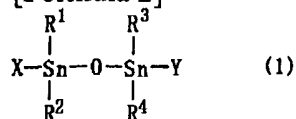
[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, when the specific catalyst was used, this invention persons found out that high-polymer

polyester generated, even if they did not remove water, and completed this invention.

[0007] That is, this invention is the following type (1).

[Formula 2]



(-- the inside of a formula, and R1, R2, R3 and R4 are the same -- or it differs, an alkyl group is shown and X and Y are the same -- or it differs and an isothiocyanate radical, a halogen atom, a hydroxy group, an alkoxy group, or an acyloxy radical is shown --) -- the manufacturing method of the polyester which obtains the polyester which is made to carry out the polycondensation of diol and the dicarboxylic acid, and corresponds is offered under existence of the distannoxane catalyst expressed. In addition, in this specification, aliphatic series polyester means the polyester obtained according to the polycondensation of non-aromatic series diol and non-aromatic series dicarboxylic acid.

[0008]

[Embodiment of the Invention] As an alkyl group in R1, R2, R3, and R4, the with a carbon number of about one to ten shape of a straight chain and branched-chain alkyl groups, such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, s-butyl, t-butyl, pentyl, hexyl, heptyl, and an octyl radical, are mentioned among said formula (1), for example. Also in these, a with a carbon number of about one to six alkyl group is desirable, and C4 alkyl groups, such as butyl, are especially desirable.

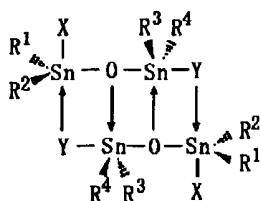
[0009] Chlorine, a bromine, an iodine atom, etc. are contained in the halogen atom in X and Y. Halogen atoms desirable especially are chlorine and a bromine atom, especially a chlorine atom. As an alkoxy group in X and Y, a with a carbon numbers [, such as methoxy and ethoxy \*\* propoxy, isopropoxy, butoxy one, isobutyloxy, s-butyloxy, t-butyloxy, pentyloxy one, hexyloxy one, and an octyloxy radical, ] of about (preferably about one to six carbon number) one to ten alkoxy group etc. is mentioned, for example. These alkoxy groups may have hydroxyl. For example, a 2-hydroxy ethoxy radical, a 2-hydroxy propoxy group, a 3-hydroxy propoxy group, a 4-hydroxy butoxy radical, etc. are contained in the alkoxy group which has such a hydroxy group.

[0010] As an acyloxy radical in X and Y, a with a carbon numbers [, such as acetoxy, propionyloxy, butyryloxy, valeryloxy and a hexanoyloxy radical, ] of about (preferably about two to five carbon number) two to ten aliphatic series acyloxy radical etc. is mentioned, for example. These acyloxy radicals may have the carboxyl group. For example, carboxy acetyloxy, 2-carboxy propionyloxy, 3-carboxy propionyloxy, 4-carboxy butyryloxy radical, etc. are contained in the acyloxy radical which has such a carboxyl group.

[0011] The compound R1, R2, R3, and whose R4 are butyls, whose X is an isothiocyanate radical and whose Y is a hydroxy group, alkoxy groups (for example, alkoxy group of carbon numbers 1-6 which may have the hydroxy group), or acyloxy radicals (for example, with a carbon number of about two to five which may have the carboxyl group acyloxy radical etc.) also in the distannoxane expressed with a formula (1) is desirable. As a typical example of such a compound, it is 1-hydroxy-3-isothiocyanate. - 1, 1, 3, and 3-tetrabutyl distannoxane is mentioned.

[0012] It has an advantage of the ability to make polyesterification perform also in a nonpolar solvent while it shows fusibility to almost all organic solvents, although the above-mentioned distannoxane is cheap, is easy to compound and has an inorganic system frame. Furthermore, with a distannoxane catalyst, reverse reaction, i.e., hydrolysis, is not produced by existence of the water of the system of reaction to generally not affecting an equilibrium constant only by reducing the activation energy of a forward reaction and reverse reaction in the synthetic reaction of the polyester by the polycondensation of diol and dicarboxylic acid with other metal catalysts. It is guessed that this is a thing resulting from the two-layer structure of distannoxane. That is, distannoxane is for example, the following type.

[Formula 3]



As shown by (the inside of a formula, and R1, R2, R3, R4, X and Y are the same as the above), it is clear by the interaction similar to the ionic bond between functional groups (X, Y) and tin atoms with an insufficient electron with superfluous electrons, such as an oxygen atom, to take ladder-like dimer structure. This dimer structure is formed also in a solution and it is thought that re-approach at the reacting point of the generated water is barred by hydrophobic operation of the alkyl group (R1-R4) surrounding the perimeter of this distannoxane frame. Therefore, if distannoxane is used as a catalyst of the polyester composition by the polycondensation of diol and dicarboxylic acid, even if it does not perform dehydration actuation of elevated-temperature-izing, reduced pressure, azeotropy dehydration, etc., high-polymer polyester can be obtained simple on the mild conditions of low temperature and ordinary pressure. Therefore, distannoxane is useful to composition of the aliphatic series polyester with which hydrolysis tends [ especially ] to take place.

[0013] The diol used as a raw material of common polyester as said diol, For example, ethylene glycol, propylene glycol, a trimethyl RENGU recall, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, Aliphatic series diols, such as neopentyl glycol; 1, 4-cyclohexane dimethanol, 1, 3-cyclohexane dimethanol, 1, 2-cyclohexane dimethanol, 1 and 1-cyclohexane diol, the 2-methyl -1, 1-cyclohexane diol, Hydrogenation bisphenol A, tricyclodecane dimethanol, 1, 3-adamantane diol, 2 and 2-norbornane dimethanol, the 3-methyl -2, 2-norbornane dimethanol, 2, 3-norbornane dimethanol, 2, 5-norbornane dimethanol, Alicyclic diols, such as 2, 6-norbornane dimethanol, par hydronalium -1, 4:5, 8-dimethano naphthalene -2, and 3-dimethanol; A diethylene glycol, Ether glycols, such as triethylene glycol, a polyethylene glycol, and dipropylene glycol; A hydroquinone, Aromatic series diols, such as an ethylene oxide addition product of the ethylene oxide addition product of a catechol, resorcinol, naphthalene diol, xylylene diol, bisphenol A, and bisphenol A, Bisphenol S, and Bisphenol S, etc. are mentioned. such diols -- one sort - - or two or more sorts can use it, mixing. Aliphatic series G oar, alicyclic diol, an ether glycol, etc. are contained in desirable diol.

[0014] The dicarboxylic acid generally used as a raw material of polyester as said dicarboxylic acid, For example, oxalic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, an azelaic acid, Aliphatic series dicarboxylic acid, such as a sebacic acid; 1, 4-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 3-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, 2-cyclohexane dicarboxylic acid, Hexahydrophthalic acid, a tetrahydrophthalic acid, 2, 3-norbornane dicarboxylic acid, 2, 5-norbornane dicarboxylic acid, 2, 6-norbornane dicarboxylic acid, Par hydronalium -1, 4:5, 8-dimethano naphthalene -2, 3-dicarboxylic acid, Tricyclodecane dicarboxylic acid, 1, 3-adamantane dicarboxylic acid, Alicyclic dicarboxylic acid, such as 1, the 3-dimethyl -5, and 7-adamantane dicarboxylic acid; A terephthalic acid, Isophthalic acid, phthalic-acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 4, and 4'-biphenyl dicarboxylic acid, 4 and 4'-diphenyl ether dicarboxylic acid, 4, and 4'-diphenylmethane dicarboxylic acid, 4 and 4'-diphenylsulfone dicarboxylic acid, 4, and 4'-diphenyl isopropylidene dicarboxylic acid, 1, 2-JIFENOKISHI ethane - Aromatic series dicarboxylic acid, such as 4' and 4''-dicarboxylic acid, anthracene dicarboxylic acid, 2, 5-pyridine dicarboxylic acid, and diphenyl ketone dicarboxylic acid, etc. is mentioned. these dicarboxylic acid -- one sort -- or two or more sorts can be used, combining. Aliphatic series dicarboxylic acid and alicyclic dicarboxylic acid are contained in desirable dicarboxylic acid.

[0015] By the approach of this invention, the polycondensation of diol and the dicarboxylic acid is carried out under existence of the distannoxane catalyst expressed with said formula (1). the amount of the distannoxane catalyst used -- economical efficiency, side reaction, etc. -- taking into consideration -- suitably -- it can choose -- for example, dicarboxylic acid -- receiving -- about 0.001-10 mol % -- desirable -- 0.005-5-mol % -- it is about 0.05-2 mol % still more preferably. If there is too much amount

of the distannoxane catalyst used, side reaction, such as a dehydration ring closure reaction of diol, tends to occur, and it is economically disadvantageous. If there is too little amount of the distannoxane catalyst used, the molecular weight and yield of a polymer to generate will tend to fall.

[0016] the ratio (mole ratio) of diol and dicarboxylic acid -- for example, diol / dicarboxylic acid = -- it is 1.02 to about 1.10 still more preferably 1.00 to about 1.20 preferably 0.95 to about 1.50. It becomes the inclination for the molecular weight of the polymer obtained whether said mole ratio is too large or too small to fall. In addition, finally a distannoxane catalyst serves as the form where raw material diol reacted with the catalyst and Y (or X) in said formula (1) was changed into the ARUKOSHIKI radical corresponding to this diol from the ability of re-approach of the water to a labile point not to be performed as mentioned above. Therefore, as for diol, it is desirable to teach superfluously to dicarboxylic acid according to the amount of catalysts.

[0017] Polymerization temperature can be suitably chosen in consideration of a rate of reaction, side reaction (ring closure reaction of diol etc.), etc. Moreover, when performing a melting polymerization, it is desirable to carry out a polymerization at the temperature more than the melting point of the polymer to generate. Therefore, although desirable polymerization temperature changes with classes of the diol and dicarboxylic acid to be used, generally it is the range of about 80-200 degrees C, for example, about 115-155 degrees C is desirable at especially the reaction of 1,4-butanediol and a succinic acid. In addition, if polymerization temperature is too low, a reaction rate will fall, if too conversely high, side reaction will tend to occur, and it becomes the inclination for the molecular weight of a generation polymer to also fall.

[0018] Although polymerization time amount changes with the class of raw material monomer, polymerization temperature, amounts of catalysts, etc., it can usually be suitably chosen from the range of about 2 - 200 hours. In addition, although molecular weight increases with the increment in polymerization time amount, a molecular weight distribution is not based on polymerization time amount, but is regularity (when the polycondensation of 1,4-butanediol and the succinic acid is carried out, it is about  $M_w/M_n=1.6-2.0$ ) mostly.

[0019] Especially the method of a polymerization is not limited but well-known approaches, such as solution polymerization and a melting polymerization, can be used for it. Especially by the approach of this invention, since removal of water is not needed, while being able to use a low-boiling point solvent in the case of solution polymerization, in a melting polymerization, it is not necessary to operate elevated-temperature-izing, reduced pressure, etc. Therefore, it is very advantageous in energy and a facility can also be simplified sharply.

[0020] In addition, as mentioned above, although dehydration actuation is not needed especially in this invention, dehydration actuation of azeotropy dehydration etc. may be performed. For example, if the azeotropy solvents (for example, toluene etc.) to water are added in a phase in the middle of a reaction and azeotropy removes water when manufacturing a polymer by the melting polymerization, the polymerization degree of polyester will improve still more sharply.

[0021] If the case where hydroxy distannoxane is used as a catalyst, for example is taken for an example as a reaction mechanism of the polymerization reaction in this invention, a distannoxane catalyst and dicarboxylic acid will react first, distannoxane carboxylate will generate, and it is thought that polyesterification advances, while the alkoxy distannoxane obtained when this distannoxane carboxylate and diol react takes the lead which is a catalyst cycle, reacts with a monomer or a polymer and is accompanied by emission of water. The polyester generated by the polymerization can be isolated by the approaches of common use, such as filtration, concentration, precipitate, crystallization, and cooling solidification. Polyester is more specifically acquirable as a solid-state after reaction termination by making it precipitate by supplying reaction mixture to the poor solvent of a polymer (or crystallization), or making it reprecipitate further if needed (or recrystallization). Since a distannoxane catalyst shows fusibility to almost all organic solvents, it can separate a catalyst and a polymer easily by simple actuation of said precipitate, reprecipitation, etc.

[0022] As a solvent used for said precipitate and reprecipitation, although it can choose suitably according to the class (namely, diol and the class of dicarboxylic acid) of generation polymer Generally

A methanol, ethanol, propanol, 2-propanol, Alcohol, such as a butanol; A heptane, a hexane, a heptane, an octane, aliphatic hydrocarbon [, such as Deccan, ]; -- alicyclic hydrocarbon [, such as a cyclohexane, ]; -- benzene -- Aromatic hydrocarbon, such as toluene and a xylene; An acetone, a methyl ethyl ketone, Ketones, such as a cyclohexanone; Ester; ethyl ether, such as methyl acetate, ethyl acetate, and butyl acetate, Carboxylic acids [, such as an ether; acetonitrile /, such as nitril; N.N-dimethylformamide /, such as an amide; acetic acid ], such as butyl ether, ethylene glycol wood ether, and a tetrahydrofuran; A methylene chloride, Halogenated hydrocarbon, such as chloroform, these mixed solvents, etc. are used.

[0023] Also in these, aliphatic hydrocarbon, such as alcohol, such as a methanol, and a hexane, etc. is desirable. If alcohol, such as a methanol, is especially used as precipitate or a reprecipitation solvent, the low-molecular-weight object of a polymer can be removed and, moreover, the narrow polymer of molecular weight distribution can be obtained in the amount of macromolecules.

[0024]

[Effect of the Invention] According to the approach of this invention, in order to use a specific polymerization catalyst, even if it does not use a high-boiling point solvent or does not perform especially dehydration actuation of reduced pressure etc., a high-polymer polymer can be simply obtained on mild conditions. Moreover, the polyester and the catalyst which were generated are separable by easy actuation of precipitate etc. Furthermore, aliphatic series polyester with high polymerization degree can be manufactured efficiently industrially.

[0025]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example.

[0026] The example 1 (preparation of a catalyst) of preparation

From the ethanol solution (6.6ml) of dichloro dibutyltin (IV), and (3.34g and 11 millimol), 6ml was measured in the ethanol solution (13ml) of a potassium thiocyanate (1.94g, 20 millimol), and was added to it. This solution was returned to the room temperature after 20-hour stirring at 100 degrees C, and the generated potassium chloride was carried out the \*\* exception. Dibutyltin (IV) JIISO thiocyanate was obtained as white needle crystal by performing recrystallization from toluene after removing the solvent of filtrate (57% of yield).

Melting point: 125-137 degree-CIR:1970, 2075cm<sup>-1</sup> (NCS;NC stretching vibration)

The ethanol solution (100ml) of oxidization dibutyltin (IV), (7.47g and 30 millimol), and the dibutyltin (IV) JIISO thiocyanate (3.5g, 10 millimol) obtained by the above-mentioned approach was stirred at 100 degrees C for 6 hours. Subsequently, it exposes to the day open air after removing ethanol, recrystallization is performed from n-hexane after that, and it is 1-hydroxy-3-isothiocyanate. - 1, 1, 3, and 3-tetrabutyl distannoxane was obtained as white powder (85% of yield).

Melting point: 105-120 degrees C IR:625,565cm<sup>-1</sup> (Sn-O-Sn)

2070cm<sup>-1</sup>(NCS;NC stretching vibration)

3425cm<sup>-1</sup>(OH)

[0027] They are a succinic acid (0.295g, 2.5 millimol), 1,4-butanediol (0.225g, 2.5 millimol), and 1-hydroxy-3-isothiocyanate to the round bottom flask furnished with example 1 cooling pipe. - 1, 1, 3, and 3-tetrabutyl distannoxane (0.014g, 0.025 millimol) was put in, and it stirred at 120 degrees C for 72 hours. After reaction termination, the methanol was added and it stirred for 12 hours. Polyester was obtained by carrying out reduced pressure drying of the obtained white powdered polymer at 60 degrees C the back according to \*\*. It was 4800 when the number average molecular weight Mn of the obtained polyester (polystyrene criteria) was measured by GPC. Moreover, molecular-weight-distribution Mw/Mn was 1.70. Furthermore, when the solubility over the organic solvent of the obtained polyester was investigated, soluble was shown in chloroform, m-cresol, and a sulfuric acid, and fusibility was shown in an acetone, ethyl acetate, toluene, 1,4-dioxane, an acetic acid, N-methyl pyrrolidone, N.N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, and dimethyl sulfoxide. Moreover, to the methanol and the hexane, it was insoluble.

Melting-point (Tm): 112 degree C IR(KBr):2945, 1335cm<sup>-1</sup> (-CH2-)

1720cm-1(C=O)

1165cm-1(-O-)

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) delta:1.71 and 2. -- 63 and 4.12 (4H, m, CH<sub>2</sub>)

13 C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) delta:25.2 and 29. -- 1 and 64.3 (CH<sub>2</sub>)

172.6(C=O)

[0028] Except having made the amount of an example 21 and 4-butanediol used into 2.525 millimols (it being a 1.01 time mol to a succinic acid), the same actuation as an example 1 was performed, and polyester was obtained (83% of yield). The number average molecular weight Mn of the obtained polyester was 7800, and molecular-weight-distribution Mw/Mn was 1.98.

[0029] Except having made the amount of an example 31 and 4-butanediol used into 2.575 millimols (it being a 1.03 time mol to a succinic acid), the same actuation as an example 1 was performed, and polyester was obtained (80% of yield). The number average molecular weight Mn of the obtained polyester was 10000, and molecular-weight-distribution Mw/Mn was 2.41.

[0030] Except having made the amount of an example 41 and 4-butanediol used into 2.625 millimols (it being a 1.05 time mol to a succinic acid), the same actuation as an example 1 was performed, and polyester was obtained (90% of yield). The number average molecular weight Mn of the obtained polyester was 12100, and molecular-weight-distribution Mw/Mn was 2.63. In addition, it is equal to 99.8% of the water generated when this polymer was equivalent to 70 \*\*\*\* and an equilibrium constant set 4700 or an equilibrium constant to 10 having been removed.

[0031] Except having made the amount of an example 51 and 4-butanediol used into 2.75 millimols (it being a 1.10 time mol to a succinic acid), the same actuation as an example 1 was performed, and polyester was obtained (92% of yield). The number average molecular weight Mn of the obtained polyester was 9900, and molecular-weight-distribution Mw/Mn was 2.35.

[0032] Except having made example 6 polymerization temperature into 130 degrees C, the same actuation as an example 4 was performed, and polyester was obtained (93% of yield). The number average molecular weight Mn of the obtained polyester was 5000, and molecular-weight-distribution Mw/Mn was 2.16.

[0033] Except having made example 7 polymerization temperature into 150 degrees C, the same actuation as an example 4 was performed, and polyester was obtained (90% of yield). The number average molecular weight Mn of the obtained polyester was 4700, and molecular-weight-distribution Mw/Mn was 2.18.

[0034] 1-hydroxy-3-isothiocyanate which is example 8 catalyst - Except having set the amount of 1, 1, 3, and 3-tetrabutyl distannoxane used to 0.0014g (0.0025 millimol), the same actuation as an example 4 was performed, and polyester was obtained (86% of yield). The number average molecular weight Mn of the obtained polyester was 3500, and molecular-weight-distribution Mw/Mn was 2.16.

[0035] Except having made example 9 polymerization time amount into 168 hours, the same actuation as an example 1 was performed, and polyester was obtained. The number average molecular weight Mn of the obtained polyester was 7400, and molecular-weight-distribution Mw/Mn was 1.91.

[0036] After performing the same actuation as example 10 example 4, when actuation in which azeotropic distillation removed the water which adds 40ml of toluene in a system further, and exists in a system with Dean Stark equipment was performed, the number average molecular weight Mn of the obtained polyester was 30000, and molecular-weight-distribution Mw/Mn was 2.1.

---

[Translation done.]